Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitroso- aniline und Nitrosophenole

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig vorgelegt von

Werner Brünig

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Leipzig
Druck der „DUVA", Druckerei und Verlagsanstalt G.m.b.H.
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Paal.**

Leipzig, den 16. Juni 1914.

Der Procancellar.
Kirchner.

Meinen lieben Eltern.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

für die Anregung zu dieser Arbeit ebenso wie für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsangabe.

Seite

A. Einleitung 9
B. Allgemeiner Teil 12
I. Über die Konstitution der Nitrosoaniline 12
II. Über den optischen Einfluß von indifferenten Lösungsmitteln auf
Nitrosoaniline 21
Aliphatische Nitrosoverbindungen 24
III. Über die Konstitution der Nitrosophenole 26
C. Spezieller Teil. Methodisches. 33
I. Nitrosoaniline und Derivate 34
Nitrosodimethylanilin 34
Nitrosomonomethylanilin 37
II. Tetramethyläthylennitrosochlorid 40
III. p-Nitrosophenol und p-Chinonoximderivate 40
p-Nitrosophenol 41
Chinonoximäthyläther 42
p-Nitrosophenetol 42
D. Anhang. Nitrosopseudocumol 44

A. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um mit Hilfe der Absorptionsmethode die Konstitution der Nitrosoaniline und Nitrosophenole aufzuklären.

Diese Verbindungen erleiden bekanntlich bei der Salzbildung einen auffallenden Farbenwechsel.

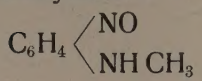
Die Nitrosoaniline sind in festem Zustand und in ihren Lösungen in indifferenten Medien grün oder braun, wie z. B. Nitrosodiphenylamin in festem Zustand und in Alkoholen, ihre Salze mit starken Säuren und die Alkalisalze der primären und sekundären Nitrosoaniline sind jedoch rein gelb.

Ganz analog sind die Lösungen der Nitrosophenole in indifferenten Medien grün, während ihre Metallsalze polychrom sind.

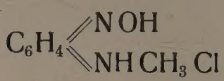
Als Ursache dieser Farbunterschiede hat man mit Recht eine Umlagerung bei der Salzbildung angenommen.

Von den für die verschiedenen Zustände in Frage kommenden Formeltypen haben die folgenden die größte Wahrscheinlichkeit für sich:

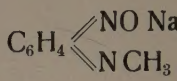
Für die Nitrosoaniline, Beispiel: p-Nitrosomonomethylanilin:



fest und in indifferenten Medien grün

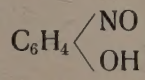


salzsaures Salz gelb

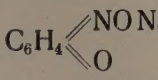


Natriumsalz gelb.

Für die Nitrosophenole, Beispiel: p-Nitrosophenol:



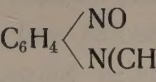
in indifferenten Medien grün



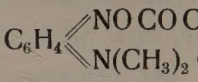
Natriumsalz rot.

Hiernach sind also die freien Nitrosoaniline und Nitrosophenole echte Nitrosokörper, die bei der Salzbildung durch Umlagerung in chinoïde Verbindungen übergehen.

Die beiden Formeltypen sind nun in gewissen strukturell eindeutigen Verbindungen fixiert. Solche Verbindungen sind für die Nitrosoaniline:

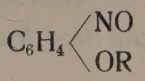


Nitrosoform, grün

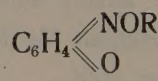


Chinoïde Form, gelb.

Für die Nitrosophenole:



Nitrosoform, grün;



Chinoïde Form, gelb.

Diese Verbindungen sind also die Grundlage dieser Untersuchung.

---

[1]) Diese Formel für die Additionsprodukte von Säurechloriden an Nitrosoaniline wird später bewiesen werden.

Lloyd[1]) hat einige dieser Verbindungen auch bereits als Beweismaterial für die erwähnten Konstitutionsverhältnisse bei den Nitrosoanilinen und Nitrosophenolen herangezogen. Da sich aber seine Untersuchungen nur auf sichtbare Farbunterschiede erstrecken, so schien es angebracht, die Verhältnisse vermittels der Absorptionsmethode, besonders auch im Ultraviolett, eingehender zu verfolgen.

Hierbei wurden zuerst auffallend große Unterschiede in der Absorption der Lösungen des Nitrosodimethylanilins in verschiedenen Medien bemerkt und genauer untersucht, und sodann, im Anschluß hieran, zum Vergleich der Einfluß der Lösungsmittel auf die Absorption eines bequem zugänglichen aliphatischen Nitrosokörpers, des Tetramethyläthylen-Nitrosochlorids, festgestellt.

Endlich wurde die Absorption des von Bamberger[2]) dargestellten Nitrosopseudocumols untersucht, weil sich bei diesem Stoffe nach einer Bemerkung Bambergers Gelegenheit zu bieten schien, den Einfluß der Polymerisation eines Nitrosokörpers auf seine Absorption zu studieren.

Welche Ergebnisse diese Untersuchungen hatten, und inwieweit sie eine Beantwortung der gestellten Fragen gestatten, wird im Folgenden gezeigt werden.

---

[1]) Lloyd; Inaug.-Diss., Würzburg 1903.

[2]) Bamberger; Berl. Ber. **43**, 1842 (1910).

B. Allgemeiner Teil.

I. Über die Konstitution der Nitrosoaniline.

Auf die Farbänderungen der Nitrosoaniline und ihrer Derivate durch verschiedene Lösungsmittel hat, wie erwähnt, schon Lloyd[1]) aufmerksam gemacht und sie in Zusammenhang mit Änderungen ihrer Konstitution zu bringen versucht.

Lloyd nimmt an, daß die grünen freien Nitrosoaniline sich von dem in monomolekularem Zustand ebenfalls grünen Nitrosobenzol ableiten. Da diesem nun unzweifelhaft die echte Nitrosoformel $C_6H_5 \cdot NO$ zukommt, so schließt Lloyd, daß auch die freien Nitrosoaniline echte Nitrosokörper sein werden, z. B. $ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$.

Auch die Formel der Verbindungen von Nitrosoanilinen mit Säurechloriden ist schon von Lloyd diskutiert worden. Ehrlich und Cohn[2]) stellten für das Additionsprodukt aus Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid zwei Formeln als möglich auf:

---

[1]) Lloyd; Inaug.-Diss, Würzburg 1903.

[2]) Ehrlich und Cohn; Berl. Ber. 26, 1756 (1893)

I. $C_6H_4\begin{cases}NO\,CO\,C_6H_5\\N(CH_3)_2Cl\end{cases}$ II. $C_6H_4\begin{cases}NCl\,(O\,CO\,C_6H_5)\\N(CH_3)_2\end{cases}$,

von denen Lloyd die Formel I für die richtige hält.

Diesen Additionsprodukten ganz ähnlich sind die gelben Salze der Nitrosoaniline mit starken Säuren, daher erkennt Lloyd auch diesen eine analoge, also eine chinoïde Struktur zu, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}NOH\\N(CH_3)_2\,Cl.\end{cases}$$

Da nun die Verbindungen der Nitrosoaniline mit Säuren und Säurechloriden sich, wie Dilthey[1]) nachgewiesen hat, wie echte Salze verhalten, so bezeichnet Lloyd die Nitrosoaniline als Pseudobasen und nennt die gelben Verbindungen mit Säuren und Säurechloriden Chinonoximammoniumsalze bezw. Acylchinonoximammoniumsalze.

Für die ebenfalls gelben Additionsprodukte der primären und sekundären Nitrosoaniline mit Natriumäthylat und Natriumhydroxyd haben bereits ihre Entdecker Fischer und Hepp[2]) eine chinoïde Struktur angenommen. Lloyd hat die von ihnen aufgestellte Formel etwas modifiziert und faßt z. B. das Additionsprodukt des Nitrosomonomethylanilins auf als krystallwasserhaltiges Salz des Methylimidochinonoxims:

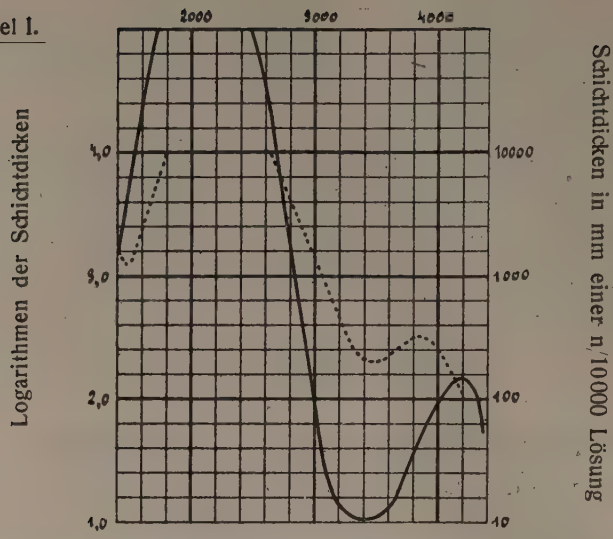
$$C_6H_4\begin{cases}NO\,Na\\NCH_3\end{cases} + H_2O.$$

---

[1]) Dilthey; Inaug.-Diss., Würzburg 1900.

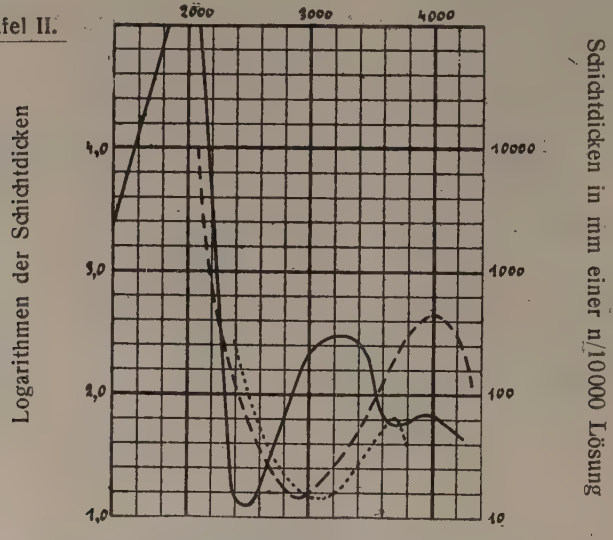
[2]) Fischer und Hepp; Berl. Ber. **20**, 1252 (1887).

Tafel I.



..... Tertiäres Nitrosobutan in Äther.
——— Nitrosobenzol in Alkohol. (Nach Baly und Desch.)

Tafel II.



——— Nitrosodimethylanilin in Äther.
– – – – Nitrosodimethylanilin in Salzsäure.
..... Nitrosodimethylanilin in Eisessig und Acetylchlorid.

Auch für die Richtigkeit dieser Formel sieht Lloyd einen Hinweis in der gelben Farbe dieser Verbindungen.

Vermittels der Absorptionsmethode hat sich Lloyds Beweisführung nachprüfen und exakt nachweisen lassen.

Alle echten Nitrosoverbindungen, die bisher optisch untersucht sind, haben nämlich ein charakteristisches Absorptionsspektrum im sichtbaren Spektralgebiet, und zwar ein „Farbband", das sich am reinsten, durch keine andere absorbierende Atomgruppe beeinflußt, beim tertiären Nitrosobutan[1]) $(CH_3)_3$ C · NO (Tafel I) findet.

Dies zeigt zunächst eine Absorption im Rot, darauf folgt ein breiter Streifen durchgelassenen Lichtes und dann ein schwaches Absorptionsband im Ultraviolett, etwa bei der Schwingungszahl 3500.

Dieselben Merkmale sehen wir auch beim Nitrosobenzol[1]) (Tafel I); nur ist hier, wegen der Eigenabsorption des Benzolringes, die Absorption im Ultraviolett bedeutend verstärkt.

Waren nun die Nitrosoaniline echte Nitrosokörper, so mußte das Absorptionsspektrum ihrer Lösungen in indifferenten Medien den Nitrosotypus zeigen, die gelben Lösungen ihrer Derivate aber mußten wesentlich anders absorbieren, und, wenn sie alle analog konstituiert waren, so mußten ihre Absorptionskurven im Charakter übereinstimmen.

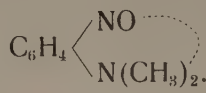
Als geeignete Untersuchungsobjekte wurden das Nitrosodimethylanilin und das Nitrosomonomethylanilin gewählt.

---

[1]) Baly und Desch; J. Lond. Chem. Soc. **93**, II, 1755 (1908).

Durch die Ergebnisse der optischen Untersuchungen wurden die Ansichten Lloyds über die Konstitution der Nitrosoaniline und ihrer Derivate durchaus bestätigt.

Auf Tafel II zeigt die Kurve des Nitrosodimethylanilins in Äther die für die Nitrosokörper charakteristische Absorption im Rot sowie das schwache Absorptionsband im äußersten Ultraviolett. Dazu ist dann noch ein tiefes Band bei etwa 2500 gekommen, jedenfalls dadurch, daß die Aminogruppe der Nitrosoaniline mit der Nitrosogruppe Partialvalenzen absättigt:



Eine Bestätigung dieser Annahme lieferte das Studium des optischen Einflusses der Lösungsmittel auf Nitrosodimethylanilin, worauf aber erst Seite 21 ff. eingegangen werden wird.

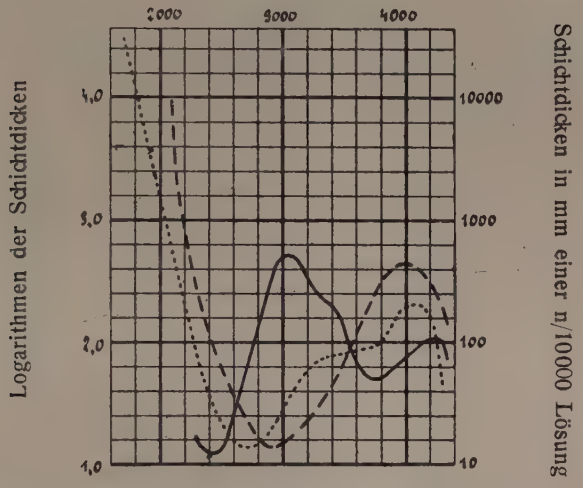
Die anderen Kurven auf Tafel II stellen die Absorption von Nitrosodimethylanilin in Salzsäure, also des salzsauren Salzes, und der Acetylchloridverbindung in Eisessig dar; beide stimmen in ihrem Charakter völlig überein, sind aber von der Kurve der Ätherlösung der freien Nitrosoverbindung prinzipiell verschieden. Es fehlt ihnen sowohl die Absorption im Rot als auch das schwache Band im Ultraviolett. Sie haben nur ein einziges großes Band, dessen tiefste Stelle bei etwa 2900 bezw. 3100 liegt, also gerade da, wo die Kurve der Ätherlösung eine starke Erhebung zeigt.

Hierdurch wird bewiesen, daß das salzsaure Salz

des Nitrosodimethylanilins, und somit auch die Salze der übrigen Nitrosoaniline mit starken Säuren, ebenso wie die Acetylchloridverbindung, also chinoïd konstituiert ist.

Tafel III veranschaulicht die optische Natur der Alkalisalze aus Nitrosomonomethylanilin. Sie zeigt zunächst die Kurve des Nitrosomonomethylanilins in Alkohol, die

Tafel III.



——— Nitrosomonomethylanilin in Alkohol.
····· Nitrosomonomethylanilin in Natriumäthylatlösung,
— — — — Nitrosodimethylanilin in Salzsäure.

nur im Ultraviolett aufgenommen ist, aber schon in diesem Teil weitgehend mit der des Nitrosodimethylanilins in Äther auf Tafel II, oder noch besser in Alkohol auf Tafel VII (Seite 31) übereinstimmt, und darum nicht ins sichtbare Gebiet verfolgt wurde.

Wegen dieser großen Übereinstimmung brauchten auch die Nitrosomonomethylanilinsalze mit Säuren und Säurechloriden nicht besonders photographiert zu werden; es genügte, die Kurve des salzsauren Nitrosodimethylanilins mit der des Natriumsalzes aus Nitrosomonomethylanilin zu vergleichen.

Auch diese beiden Kurven sind einander sehr ähnlich und von den „Nitrosokurven" völlig verschieden. Hierdurch wird die chinoïde Struktur auch für die Alkalisalze der primären und sekundären Nitrosoaniline im Sinne der Formel $C_6H_4\begin{matrix}NO\,Me\\ \diagup\!\diagdown\\ NCH_3\end{matrix}$ bewiesen.

Durch das Ergebnis der optischen Untersuchungen wird natürlich auch die schon von Lloyd verworfene Formel von inneren Salzen

$$C_6H_4\begin{matrix}NO\\ \diagup\!\diagdown\\ NR_2\end{matrix}\rangle O$$

für die freien Nitrosoaniline endgültig erledigt.

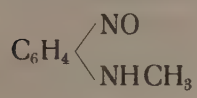
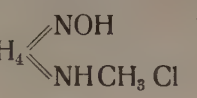
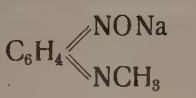
Die Absorption der braunen Lösungen der Nitrosoaniline im Wasser (Tafel VIII, Seite 36 und Tafel IX, Seite 38) gestattet keinen positiven Schluß auf die Struktur der wahrscheinlich gebildeten Hydrate. Deshalb muß auch die Frage nach der Konstitution der in festem Zustande braunen Nitrosoaniline, z. B. des Nitrosodiphenylamins, offen bleiben, für die Lloyd auf Grund ihrer Farbe die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}NOH\\ \diagup\!\diagdown\\ NC_6H_5\end{matrix}$$

für möglich hält.

Diese Formel wird aber durch die Gestalt der Absorptionskurven der wässrigen Lösungen sehr unwahrscheinlich gemacht.

Durch die Absorptionsbestimmung sind also in Übereinstimmung mit Lloyd für die Nitrosoaniline und ihre Derivate folgende Strukturformeln bewiesen (Beispiel: Nitrosomonomethylanilin).

Echte Nitroso-Verbindungen	Chinonoxim-Imoniumsalze[1])	Imido-Chinon-oximsalze
		
grün	gelb	gelb

Vorhin wurde erwähnt, daß Lloyd die Nitrosoaniline auf Grund ihres Verhaltens bei der Salzbildung als Pseudobasen und ihre Säuresalze als Chinonoximammoniumsalze bezeichnet.

Besser werden die Verhältnisse durch folgende Auffassung von Hantzsch gekennzeichnet:

Ammoniak und dessen gesättigte Substitutions-Produkte sind bekanntlich Anhydride echter Basen; sie gehen mit Säuren direkt (ohne Spaltung in Jonen), unter Addition des Wasserstoffs an den Stickstoff, in Ammonsalze über:

$$R_3N + H - X \longrightarrow R_3N \cdot\cdot H - X.$$

Nun verbinden sich auch die Nitrosoaniline additiv mit Säuren zu Salzen, nur wird hier der Säurewasserstoff

[1]) Diese Bezeichnung ist etwas zutreffender als die von Lloyd, der sie Chinonoxim-Ammoniumsalze nennt.

nicht an den Aminostickstoff sondern an den Nitrososauerstoff gebunden, während der Säurerest natürlich in der Bindesphäre des basischen Ammoniakrestes fixiert wird, also:

$$ON \cdot C_6H_4 \cdot NR_2 + HCl \longrightarrow HON : C_6H_4 : NR_2Cl.$$

Da diese kompliziertere Anlagerung der Säure notwendigerweise mit einer Umlagerung zum chinoïden Typus verbunden ist, die Salze also einem konstitutiv veränderten Typus angehören, so sind die Nitrosoaniline als Pseudobasen-Anhydride zu bezeichnen. Diese Bezeichnung lehnt sich an die der Pseudobasen an für Hydroxylverbindungen, die mit Säuren unter Umlagerung Salze bilden (Acridole → Acridoniumsalze, Aminotriphenylcarbinole → chinoïde Farbstoffsalze usw.).

Diese Auffassung wird aber auch rein chemisch, und zwar durch das Verhalten zu Säurechloriden bestätigt. Acetyl- und Benzoylchlorid reagieren nach E. Wedekind u. a. mit echten Basenanhydriden additiv entweder garnicht oder bilden höchstens ganz unbeständige Additionsprodukte vom Ammoniumtypus $(R_3N \cdot COCH_3)Cl$. Dennoch addieren sich Säurechloride glatt an die viel schwächer basischen Nitrosoaniline zu wohlcharakterisierten, viel beständigeren Verbindungen. Diese können also nicht einfache Additionsprodukte: $(NO \cdot C_6H_4 \cdot NR_2\, COCH_3)Cl$, sondern nur unter Umlagerung entstandene Salze sein. Das Säurechlorid addiert sich nicht an die Aminogruppe, sondern reagiert folgendermaßen:

$$ON \cdot C_6H_4 \cdot NR_2 + CH_3COCl \longrightarrow CH_3COON : C_6H_4 : NR_2Cl.$$

Hierdurch erweisen sich diese Amine als Pseudobasen-

Anhydride; Säurehaloide sind also chemische Reagenzien auf Pseudobasen-Anhydride, wenn sie mit den fraglichen Stoffen additiv echte Salze bilden.

II. Über den optischen Einfluß von indifferenten Lösungsmitteln auf die Absorption von Nitrosoanilinen und aliphatischen Nitrosoverbindungen.

Nitrosoaniline.

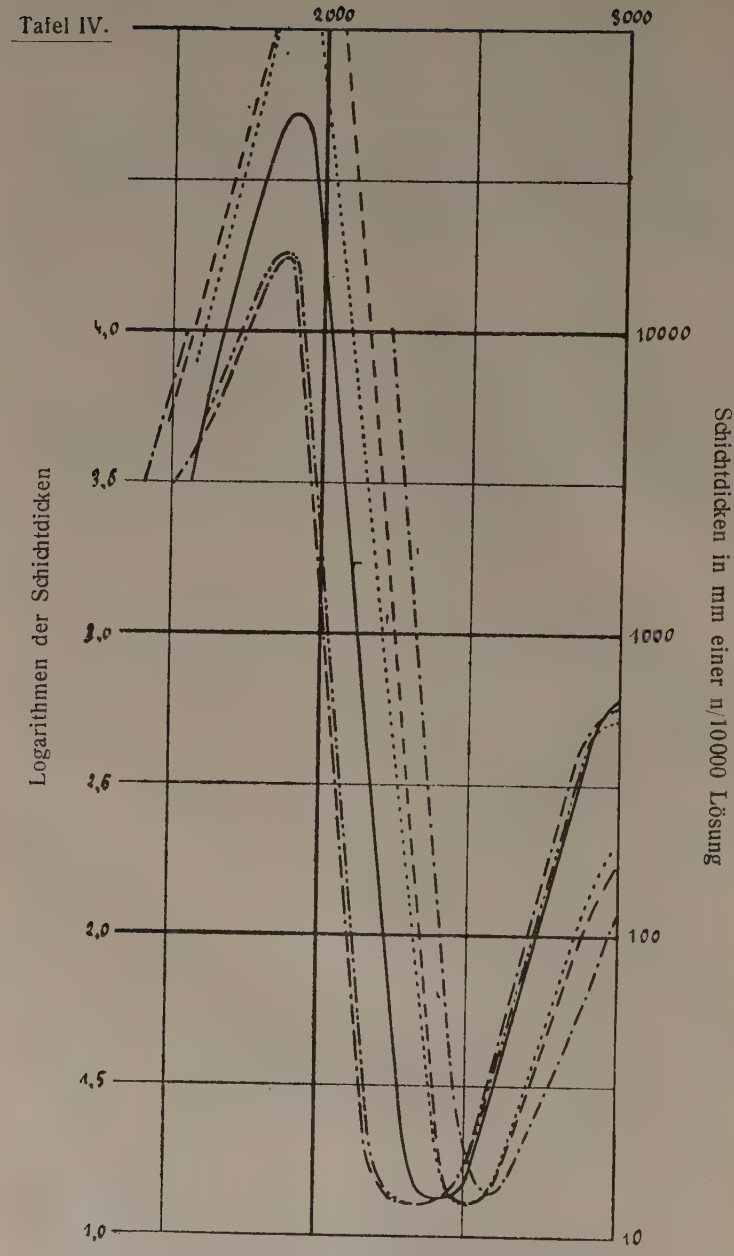
Bei der Untersuchung des Nitrosodimethylanilins fiel es auf, daß seine Lösungen in verschiedenen indifferenten Medien bei gleicher Konzentration verschieden dunkel waren und einen etwas anderen Farbton zeigten.

Diese Erscheinung wurde optisch verfolgt, indem die Lösungen des Nitrosodimethylanilins in Petroläther, Äther, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Äthylalkohol und Methylalkohol im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums photographiert wurden.

Wie Tafel IV zeigt, verändern sich die Absorptionskurven hierbei sehr wesentlich, und zwar in zweifach verschiedenem Sinne. Einmal verschiebt sich das Ultraviolettband nach Rot zu in der oben angeführten Reihenfolge der Medien.

Eine solche Wirkung ist schon häufig beobachtet worden, und zwar verschieben sich die Absorptionskurven durch die verschiedenen Medien bei manchen Stoffen in

Tafel IV.



Nitrosodimethylanilin in indifferenten Lösungsmitteln.

— — — in Methylalkohol } tief grün
— · — · — in Aethylalkohol }
——— in Chloroform }

····· in Kohlenstofftetrachlorid } heller grün
— — — in Aether }
— · — · — in Petroläther (fast farblos)

demselben Sinne wie hier, bei anderen im entgegengesetzten Sinne.

Als Grund dieser Verschiebung werden Wechselbeziehungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel (Solvatation) angenommen, da die Lösungsmittel sich dabei stets nach dem Sättigungsgrade geordnet folgen.

Beim Nitrosodimethylanilin gesellt sich aber zu dieser Verschiebung noch eine zweite Erscheinung im sichtbaren Spektralgebiet, die mit dem verschiedenen Aussehen der Lösungen in verschiedenen Medien zusammenhängt.

Während z. B. eine n/100 Lösung in Alkohol tief dunkelgrün ist, ist eine n/100 Lösung in Äther hellgrün und eine n/100 Lösung in Petroläther fast farblos.

Das kommt im sichtbaren Teil des Spektrums dadurch zum Ausdruck, daß der durchgelassene Streifen im Grün, der bei der Lösung in Petroläther am breitesten ist, wieder in der angegebenen Reihenfolge der Lösungsmittel, immer schmäler wird, bei den Alkoholen so schmal, daß sich die beiden Äste der Kurven einer n/10 Lösung schon bei etwa 20 mm Schichtdicke vereinigen.

Wegen der Löslichkeitsverhältnisse des Nitrosodimethylanilins konnte mit der Untersuchung in Petroläther nur bis zur n/100 Lösung, in den übrigen Medien bis zur n/10 Lösung gegangen werden, sodaß nur die Kurven der Lösungen in Chloroform und in Alkoholen vollkommen aufgenommen werden konnten.

Die Kurven sind nur bis Schwingungszahl 3000 gezeichnet, weil im äußersten Ultraviolett durch die Eigenabsorption einiger Lösungsmittel der regelmäßige Verlauf

der Kurven gestört wird, und durch die Wiedergabe dieses Teiles das Kurvenbild an Klarheit verlieren würde.

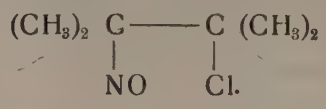
Nun verändert sich die Absorption auch bei anderen Verbindungen unter dem Einfluß verschiedener neutraler Lösungsmittel sehr stark, z. B. bei einigen Nitrokörpern[1]) und anderen isomerisierbaren Stoffen. Bei diesen wird aber der Charakter der Kurven so vollkommen verändert, daß man ohne weiteres Isomerisation als Grund der Erscheinung erkennt.

Beim Nitrosodimethylanilin dagegen bleibt die charakteristische Form und Lage der Kurve gewahrt, sodaß man hier nach einer anderen Ursache suchen muß. Es lag nahe, dabei an Wechselwirkungen zwischen der Nitroso- und Aminogruppe zu denken, auf die ja schon aus anderen Gründen (siehe Seite 16 und 24) geschlossen wurde.

War diese Ansicht richtig, so mußte der große optische Einfluß der Lösungsmittel ausbleiben bei einfachen aliphatischen Nitrosokörpern ohne ungesättigte Gruppen, die mit der Nitrosogruppe in Beziehungen treten könnten.

Als Versuchsobjekt wurde eine verhältnismäßig einfach darzustellende und leidlich beständige Verbindung dieser Art gewählt, nämlich das von Thiele[2]) beschriebene

Tetramethyläthylen-Nitrosochlorid.



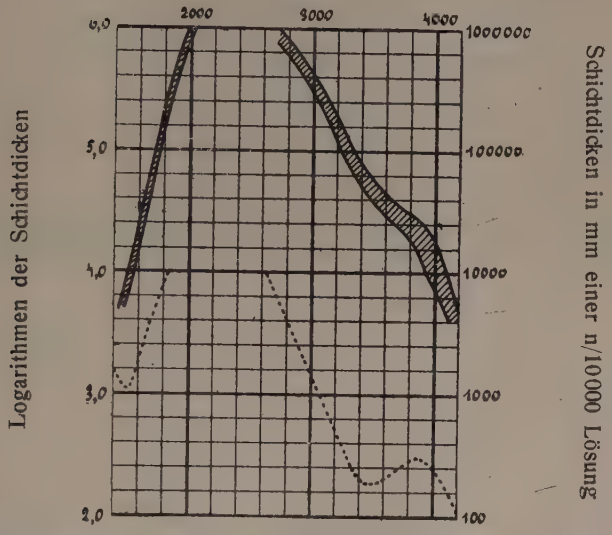
[1]) Hantzsch und Voigt; Berl. Ber. **45**, 94 (1912).

[2]) Thiele; Berl. Ber. **27**, 454 (1894).

Dasselbe wurde in Petroläther, Äther, Chloroform und Alkohol photographiert.

In der Tat ist hier der optische Einfluß der Lösungsmittel so gering, daß sämtliche Kurven innerhalb des schraffierten Streifens auf Tafel V verlaufen.

Tafel V.



Tetramethylaethylen-Nitrosochlorid in Petroläther, Äther, Chloroform und Äthylalkohol; sämtliche Kurven verlaufen innerhalb des schraffierten Streifens.

····· Tertiäres Nitrosobutan nach Baly.

Die Absorptionskurve dieser Verbindung erscheint erst bei hundertfach größerer Konzentration als die des Nitrosobutans. Sie zeigt die für die Nitrosoverbindungen typische Absorption im Rot, hat jedoch an Stelle des schwachen

Bandes im Ultraviolett nur einen Knick, der aber offenbar als ein sehr schwaches Absorptionsband zu deuten ist.

Hieraus geht hervor, daß die große Beeinflußbarkeit der Absorption durch indifferente Medien nicht etwa eine gemeinsame Eigenschaft aller Nitrosoverbindungen ist, sondern nur auftritt, wenn, wie bei den Nitrosoanilinen, im Molekül ein ungesättigter Substituent vorhanden ist, der mit der Nitrosogruppe in Wechselwirkung tritt, sodaß diese Nebenvalenzbeziehung durch verschiedene Medien verschieden stark verändert wird.

III. Uber die Konstitution der Nitrosophenole und ihrer Derivate.

Daß die tautomer reagierenden Nitrosophenole bezw. Chinonoxime

in mancher Beziehung den Nitrosoanilinen ähnlich sind und auch gestatten, aus der Änderung ihrer Farbe bei der Bildung von Salzen Schlüsse auf ihre Struktur zu ziehen, hat bereits Lloyd[1]) kurz erwähnt, ohne jedoch eingehende Versuche hierüber anzustellen.

Das in festem Zustand fast weiße, wahrscheinlich dimolekulare, p-Nitrosophenol löst sich in indifferenten Medien mit grüner Farbe, bildet aber polychrome Metall-

[1]) Lloyd; Inaug.-Diss., Würzburg 1903.

salze, deren konzentrierte Lösung rot und deren verdünnte Lösung gelb ist.

Sluiter[1]) hat nun wegen dieser Farbänderungen angenommen, daß die grünen Lösungen das echte Nitrosophenol I enthalten, und daß sich die Metallsalze vom Chinonoxim im Sinne der Formel II ableiten:

I. $C_6H_4\begin{cases}NO\\OH\end{cases}$ II. $C_6H_4\begin{cases}NO\,Me\\O.\end{cases}$

Baly, Edwards und Stewart[2]) haben auch schon versucht, diesem Problem vermittels der Absorptionsmethode beizukommen und glauben hiernach, die eben erwähnte Auffassung bestätigen zu können.

Die beiden Formeltypen sind festgelegt in den strukturell eindeutigen Verbindungen

Nitrosophenetol Chinonoximäthyläther

$C_6H_4\begin{cases}NO\\OC_2H_5\end{cases}$ und $C_6H_4\begin{cases}NO\,C_2H_5\\O\end{cases}$

Nitrosotypus, grün Chinonoximtypus, gelb.

Es war also zu erwarten, daß der Vergleich der Absorptionskurven solcher Verbindungen mit denen des Nitrosophenols und seiner Salze eine Klärung der Frage bringen würde.

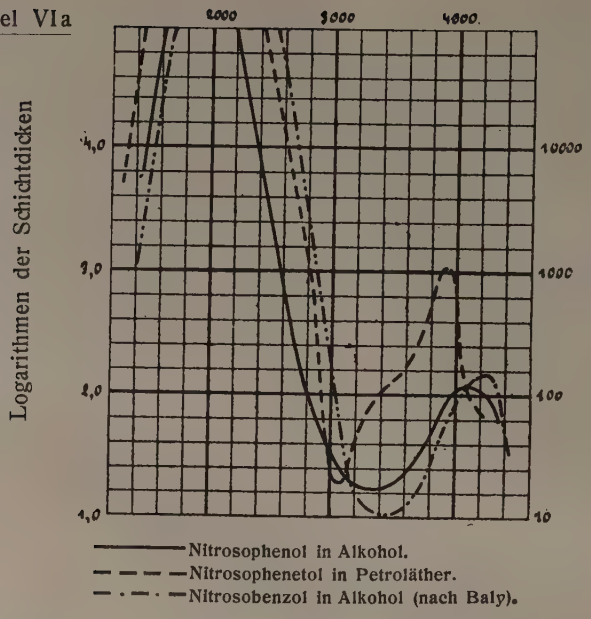
Auf Tafel VIa und b sind die Kurven des Nitrosophenetols und Chinonoximäthyläthers mit den Kurven des Nitrosophenols und seines Natriumsalzes zusammengestellt.

---

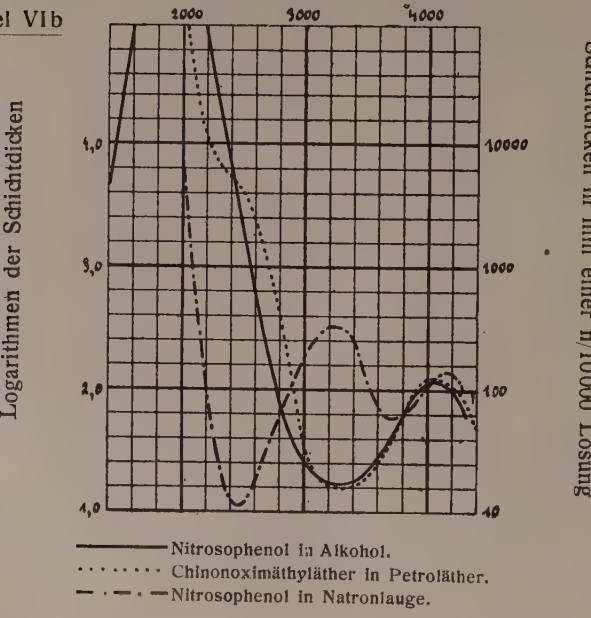
[1]) Sluiter; Rec. trav. chim. **25**,8 (1906).

[2]) Baly, Edwards und Stewart; J. Lond. Chem. Soc. **89**, I, 522 (1906).

Tafel VIa



Tafel VIb



Die beiden letzteren, die schon von Baly und seinen Schülern aufgenommen sind, wurden, um einwandfrei vergleichen zu können, noch einmal ermittelt. Sie stimmten übrigens mit denen von Baly gut überein. Zum Vergleich wurde noch die Kurve des Nitrosobenzols hinzugefügt.

Diese Tafeln zeigen nun, daß die Verhältnisse bei den Nitrosophenolen viel komplizierter liegen als bei den Nitrosoanilinen.

Immerhin läßt sich daraus Folgendes schließen: Die Kurven des Nitrosophenols sind wie die des Nitrosophenetols und des Nitrosobenzols unzweifelhafte Nitrosokurven. Die Kurve des Nitrosophenetols ist im Ultraviolett durch den Einfluß der Äthoxylgruppe etwas modifiziert.

Das Nitrosophenol existiert also in seinen Lösungen in indifferenten Medien als echte Nitrosoverbindung

$$C_6H_4\begin{cases}NO\\OH.\end{cases}$$

Nach Tafel VIb unterscheidet sich die Kurve des Chinonoximäthyläthers, über dessen Konstitution ja keine Zweifel obwalten, von den drei ersten Kurven hauptsächlich durch das Fehlen der Absorption im Rot. Dieser Kurve sollte nun also eigentlich diejenige des Natriumsalzes aus Nitrosophenol sehr ähnlich sein, wenn das Salz ebenfalls als Chinonoximderivat aufzufassen wäre.

In Wirklichkeit sind die Kurven auf Tafel VIb aber ganz verschieden. Das ist wohl so zu erklären, daß bei dem

Nitrosophenolnatrium das Natrium sowohl seine Affinität zu dem Sauerstoff der Nitroso- bezw. Oximgruppe, als auch zu dem in Parastellung befindlichen Sauerstoffatom betätigen kann, sodaß also zwischen den beiden Parasubstituenten eine starke Nebenvalenzwirkung stattfinden wird, die natürlich einen bedeutenden optischen Einfluß haben muß.

Die Verschiedenheit der beiden Kurven beweist also nichts gegen eine chinoïde Struktur des Nitrosophenolnatriums. Diese wird vielmehr wahrscheinlich durch das Fehlen der bei allen echten Nitrosokörpern vorhandenen Absorption im Rot. Immerhin harrt diese Frage noch ihrer definitiven Lösung.

Bemerkenswert ist die auffallende Ähnlichkeit der Kurve des Natriumsalzes aus Nitrosophenol mit der der freien Nitrosoaniline, von der sie sich nur durch das erwähnte Fehlen der Absorption im Rot unterscheidet, wie das auf Tafel VII dargestellt worden ist.

Diese Ähnlichkeit ist vielleicht mit Hilfe der folgenden Formeln zu erklären:

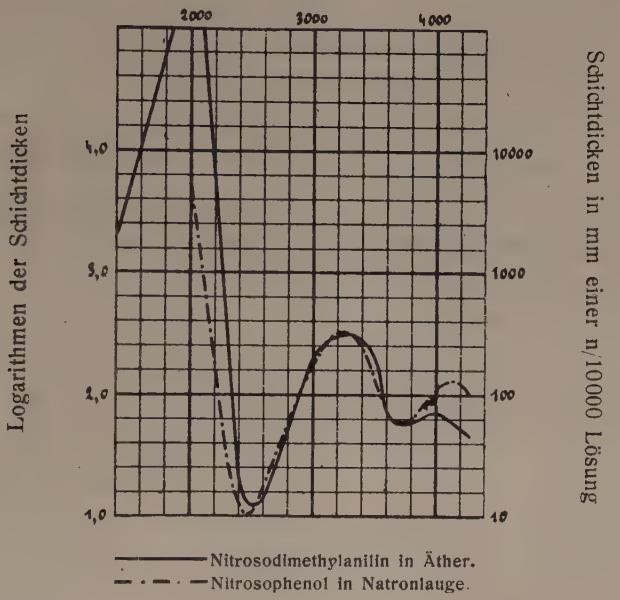
I. $C_6H_4 \begin{cases} NO \\ OH \end{cases}$ II. $C_6H_4 \begin{cases} NO \cdots \\ N(R_2) \end{cases}$ III. $C_6H_4 \begin{cases} NO\,Na \\ O \cdots \end{cases}$.

Beim Nitrosophenol I haben wir in Parastellung zwei negative Substituenten, die keine Partialvalenzen miteinander absättigen werden, sodaß also die optische Wirkung der Nitrosogruppe nicht gestört wird, daher stimmt die Kurve des Nitrosophenols mit der des Nitrosobenzols im Charakter überein.

Bei den Nitrosoanilinen II befindet sich an der Stelle

der Hydroxylgruppe die positivere, stärker ungesättigte Aminogruppe, die mit der Nitrosogruppe Partialvalenzen absättigen und hierdurch das tiefe Band bei 2500 hervorrufen könnte. An den Stickstoff der Nitrosogruppe bleibt aber noch ein so großer Teil der Gesamtaffinität

Tafel VII.



des Sauerstoffs gebunden, daß der Charakter der Nitrosogruppe erhalten bleibt. Daher besitzt auch die Absorptionskurve der Nitrosoaniline noch die charakteristischen Merkmale der Nitrosokurven.

Beim Nitrosophenolnatrium III würde dann aber das Natrium einen so großen Anteil von der Affinität des Nitrososauerstoffs beanspruchen, daß eine chinoïde Um-

lagerung eintritt und der Charakter der Nitrosogruppe verloren geht. Daraus könnte sich das Fehlen der Absorption im Rot erklären. Da aber das Natrium auch mit dem durch die Umlagerung erzeugten Chinonsauerstoff Partialvalenzen absättigt, so bleibt die Beziehung der Parasubstituenten, und damit der optische Zustand des Moleküls, im Übrigen ähnlich wie bei den Nitrosoanilinen II, was durch die große Ähnlichkeit der Absorptionskurven im kurzwelligeren Spektralgebiet zum Ausdruck kommt.

Da nach Baeyer und Knorr[1]) auch das o-Nitrosophenol eine grüne Chloroformlösung und ein rotes Natriumsalz bildet, so darf man die Ergebnisse der Untersuchung des p-Nitrosophenols wohl auch auf die übrigen Nitrosophenole übertragen.

---

[1]) Baeyer und Knorr; Berl. Ber. **35**, 3037 (1902).

C. Spezieller Teil.

Methodisches.

Die Absorptionsbestimmungen wurden im Ultraviolett mit einem Steinheilschen Quarzspektrographen ausgeführt.

Die Spektra wurden auf Color-Platten von Westendorp und Wehner aufgenommen, die mit Metol-Adurol-Entwickler von Hauff in der Verdünnung 1 : 12 mit Bromkalizusatz entwickelt wurden. Es wurde solange entwickelt, bis auch die schwächsten Linien eines zur Kontrolle aufgenommenen Spektrums des als Lichtquelle dienenden Eisenlichtbogens deutlich hervortraten.

Für die meisten Untersuchungen im sichtbaren Spektralgebiet wurde ein Gitterapparat von Penrose u. Comp., London benutzt. Die Lichtquelle bildete eine Nernstlampe.

Die Belichtungszeit wurde so geregelt, daß in dem sowohl mit dem Steinheilschen als auch mit dem Penroseschen Apparat erreichbaren Spektralgebiet die mit beiden Apparaten aufgenommenen Kurven derselben Lösung sich möglichst deckten.

Für die Aufnahmen im sichtbaren Gebiet dienten Spektralplatten von Wratten und Wainwright, die mit

Agfa-Rodinal-Entwickler in der Verdünnung 1:20 mit Zusatz von je einem Tropfen 10prozentiger Bromkalilösung zu 10 ccm gebrauchsfertigem Entwickler im Dunkeln 2 Minuten entwickelt wurden.

An beiden Enden der Platten wurde ein Heliumspektrum aufgenommen, mit Hilfe dessen die Platten abgelesen wurden.

Nitrosophenol, Nitrosophenetol und Chinonoximäthyläther wurden im sichtbaren Gebiet mit einem Spektralphotometer von Krüss untersucht.

I. Nitrosodimethylanilin und Derivate.

Nitrosodimethylanilin.

Das Nitrosodimethylanilin ist schon von Hartley[1]) in Äthylalkohol photographiert worden. Die von ihm erhaltene Absorptionskurve weicht allerdings von der meinigen, Tafel VIII, Seite 36, etwas ab; dieser Unterschied erklärt sich aber wohl nur aus der gegen damals (1904) fortgeschrittenen Untersuchungstechnik und der Verschiedenheit der benutzten Apparate und photographischen Materialien, denn im Grundcharakter stimmen die Kurven überein.

Über die Absorptionskurven der Lösungen in einigen anderen indifferenten Medien ist bereits im zweiten Abschnitt des allgemeinen Teils diskutiert worden.

[1]) Hartley; J. Lond. Chem. Soc. 86, 1010—1018 (1904).

Die bereits bekannte Acetylchloridverbindung des Nitrosodimethylanilins wurde zum Zwecke ihrer optischen Untersuchung wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht isoliert; vielmehr wurde eine abgewogene Menge Nitrosodimethylanilin im Meßkölbchen in bestem Eisessig gelöst und mit Acetylchlorid in geringem Überschuß versetzt. Dabei schlägt die dunkelbraungrüne Farbe der Eisessiglösung in gelb um, woran man erkennen kann, daß wirklich das Additionsprodukt aus Nitrosodimethylanilin und Acetylchlorid in der Lösung vorhanden ist. Vergrößerung des Überschusses von Acetylchlorid ergab keinen optischen Einfluß, also ist schon bei geringem Überschuß die Salzbildung vollkommen.

Zur Bestimmung der Absorption des salzsauren Salzes wurde das Nitrosodimethylanilin in n/10 Salzsäure photographiert. Da eine Erhöhung der Konzentration der Säure keinen optischen Einfluß ergab, so ist Hydrolyse in dieser Lösung ausgeschlossen.

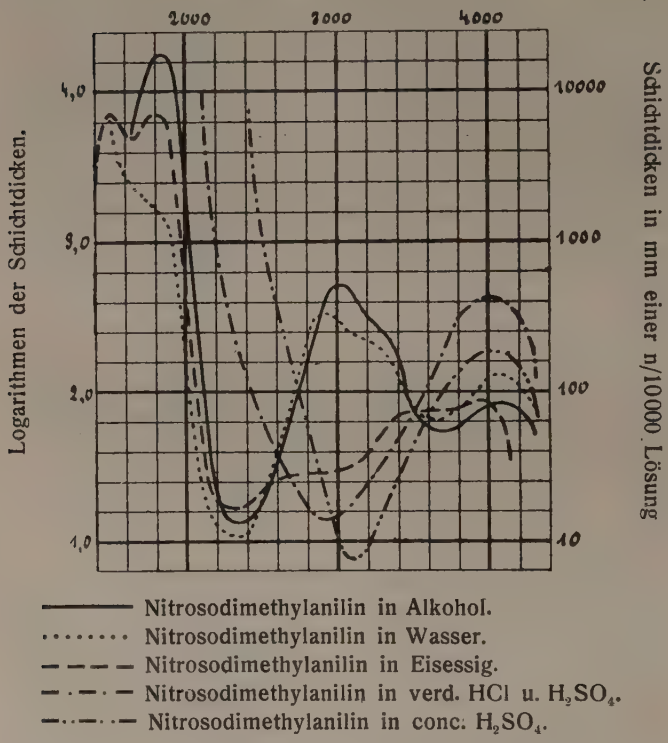
Die Abweichung der Kurve der Acetylchloridverbindung (Tafel II, Seite 14) von der des salzsauren Salzes im äußersten Ultraviolett hat ihren Grund in der Eigenabsorption des Eisessigs und des Acetylchlorids. Sieht man hiervon ab, so sind beide Kurven fast identisch.

Eine Lösung in verdünnter Schwefelsäure absorbierte, wie zu erwarten, genau so wie die in Salzsäure, dagegen zeigte die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure abweichende Eigenschaften. Sie ist im Gegensatz zu den intensiv gelben Lösungen in verdünnten Säuren fast farblos; dementsprechend ist auch ihre Absorptionskurve

(Tafel VIII) stärker nach Ultraviolett hin verschoben als die der Lösungen in verdünnten Säuren.

Vielleicht findet in konzentrierter Schwefelsäure auch

Tafel VIII.



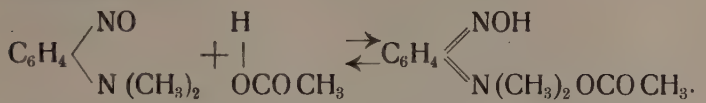
eine Salzbildung an der Oximgruppe des umgelagerten Nitrosodimethylanilins statt, etwa im Sinne der Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} NOH \cdot HSO_4H \\ N(CH_3)_2 \cdot SO_4H. \end{cases}$$

Ein interessantes Bild bietet die Kurve der Eisessiglösung (Tafel VIII). Sie ist offenbar als Mischkurve auf-

zufassen, denn man findet bei ihr sowohl die Bänder der freien Nitrosoaniline als auch die der Chinonoxim-Imoniumsalze wieder, da die wagerecht verlaufenden Stücke, wie der Vergleich zeigt, ihrer Lage nach je einem Absorptionsband einer der beiden Kurventypen entsprechen.

Man muß aus dieser Absorption schließen, daß der Eisessig eine zu schwache Säure ist, um das schwach basische Nitrosodimethylanilin vollkommen als Acetat zu binden, sodaß sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen freiem Nitrosodimethylanilin und chinoïdem Acetat einstellen wird:



Eine besondere Stellung nimmt auch die braune, in dicker Schicht rot erscheinende, Lösung in reinem Wasser ein. Lloyd hat aus ihrer abweichenden Farbe auf Hydratbildung geschlossen. Die Absorption (Tafel VIII) der wässrigen Lösung weicht von der der alkoholischen Lösung nur im sichtbaren Gebiet ab. Es fehlt dort die Absorption im Rot und der durchgelassene Streifen im Grün. Daß man aus dieser Kurve keinen Schluß auf die Konstitution des vermutlich vorhandenen Hydrates ziehen kann, ist bereits im allgemeinen Teil erwähnt worden.

Nitrosomonomethylanilin und Derivate.

Das Nitrosomonomethylanilin wurde nach der von Fischer und Hepp[1]) angegebenen Methode, durch Um-

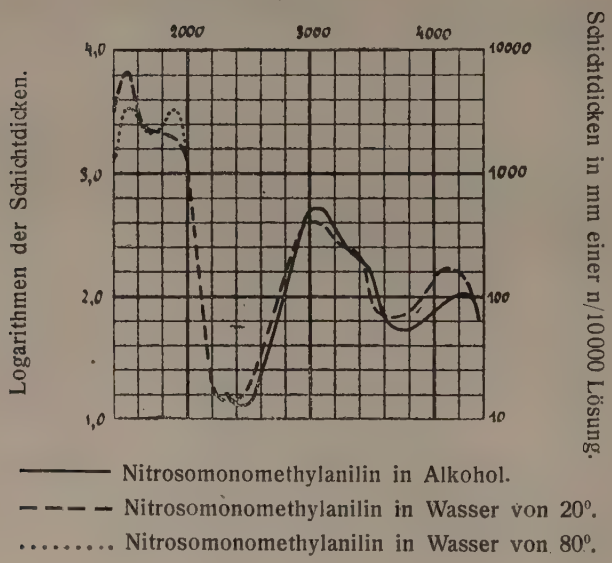
[1]) Fischer und Hepp; Berl. Ber. **19**, 2991 (1886).

lagerung von Methylphenylnitrosamin unter Einwirkung von starker alkoholischer Salzsäure, dargestellt.

Über die Absorption seiner alkoholischen Lösung ist das Nötige bereits im allgemeinen Teil gesagt worden.

Die wässrige Lösung des Nitrosomonomethylanilins ist nach Lloyd in der Kälte braun, wird aber beim Erhitzen grün und beim Erkalten wieder braun, was nach Lloyd auf die Existenz eines Hydrates in der kalten

Tafel IX.



Lösung hinweisen soll, das sich in der Hitze in Wasser und freien Nitrosokörper spalte.

Diese Erscheinung wurde optisch genauer verfolgt dadurch, daß eine wässrige Lösung bei Zimmertemperatur

und bei einer Temperatur von 80° in einem heizbaren Balygefäß photographiert wurde.

Die beiden erhaltenen Kurven (Tafel IX) fallen im Ultraviolett völlig zusammen, und lassen nur im sichtbaren Gebiet einen kleinen Unterschied erkennen. Dieser ist aber so geringfügig, daß man keine gewichtigen Schlüsse daraus ziehen kann.

Das gelbe Natriumsalz aus Nitrosomonomethylanilin wurde nicht nach Fischer und Hepp[1]) isoliert; vielmehr wurde einfach das Nitrosomonomethylanilin in frisch bereiteter überschüssiger Natriumäthylatlösung gelöst, und diese Lösung direkt photographiert.

Ihre Absorptionskurve (Tafel III, Seite 17) ist der Kurve der Lösung des Nitrosodimethylanilins durch das Vorhandensein des für die Chinonoxim-Imoniumsalze charakteristischen breiten Bandes sehr ähnlich und beweist dadurch die Richtigkeit der chinoïden Salz-Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} NO\,Na \\ N\,CH_3 \end{matrix}.$$

Wodurch der abweichende Verlauf der Kurve zwischen 3250 und 3750 verursacht wird, läßt sich nicht sagen, da aber das äußerste Ultraviolett sehr empfindlich gegen allerlei unbedeutende Einflüsse ist, so kann man kleinen Unregelmäßigkeiten in diesem Gebiet keine große Bedeutung beimessen.

---

[1]) Fischer und Hepp; Berl. Ber. **20**, 1252 (1887).

II. Tetramethyläthylennitrosochlorid

wurde nach den Angaben von Thiele[1]) aus Pinakon über Tetramethyläthylendibromid und Tetramethyläthylen dargestellt. Hierbei erwies es sich als vorteilhafter, das Tetramethyläthylen nicht, wie Thiele vorschreibt, durch Hinzufügen von Natriumnitritlösung zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffes in alkoholischer Salzsäure darzustellen, sondern einfach durch Einleiten von Nitrosylchlorid in Tetramethyläthylen, das, um ein Verstopfen der Einleitungsröhre zu verhüten, mit Petroläther vom Siedepunkt 30—35° verdünnt wurde. Dieser wurde nach beendeter Reaktion im Vakuum bei Zimmertemperatur verdampft. Hierbei war wegen des niedrigen Siedepunktes des Petroläthers der Verlust an Tetramethyläthylen-Nitrosochlorid sehr gering. Das so erhaltene Produkt war zwar etwas klebrig, wurde aber durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser trocken und hatte dann den von Thiele angegebenen Schmelzpunkt von 121°.

III. p-Nitrosophenol und p-Chinonoximderivate.

Das Optische über diese Verbindungen ist schon vollständig im allgemeinen Teil enthalten, es folgt daher fast nur Präparatives.

---

[1]) Thiele; Berl. Ber. **27**, 454 (1894).

p-Nitrosophenol.

Das p-Nitrosophenol wurde nach Bridge[1]) aus Phenol, Natriumnitrit und Schwefelsäure dargestellt. Die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Xylol mit Tierkohle erhaltenen weißen Nadeln behielten ihren bräunlichen Schimmer auch nach öfterem Umkristallisieren ebenso wie den Schmelzpunkt 124°. Das reine Produkt färbte sich erst nach wochenlangem Aufbewahren etwas dunkler.

Wie schon erwähnt, stimmen die in Alkohol und in alkoholischer Natriumäthylatlösung schon von Baly, Edwards und Stewart[2]) erhaltenen Ultraviolett-Kurven mit den meinigen (Tafel VIa und b, Seite 28) gut überein, sie sind nur etwas nach oben verschoben.

Im sichtbaren Gebiet waren die Lösungen von Baly noch nicht untersucht.

Da sich in der gelbgrünen wäßrigen Lösung ein Gleichgewicht zwischen Nitrosophenol und Chinonoxim:

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot NO \rightleftarrows O : C_6H_4 : NOH$$

vermuten ließ, so wurde auch diese Lösung photographiert.

Anfangs wurde auch bei der n/10000 Lösung eine Mischkurve erhalten, die aber, wie sich herausstellte, durch einen minimalen Alkaligehalt des benutzten Wassers verursacht worden war, denn als zu der Lösung Wasser verwendet wurde, das über Phosphorsäure durch einen

---

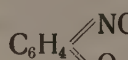
[1]) Bridge; Ann. Chem. 277, 85 (1893).

[2]) Baly, Edwards und Stewart; J. Lond. Chem. Soc. 89, I. 522 (1906).

Quarzkühler destilliert war, ergab sich eine Kurve, die vollkommen der der alkoholischen Lösung glich.

Auch in der wäßrigen Lösung ist also praktisch nur das echte Nitrosophenol enthalten.

p-Chinonoximäthyläther

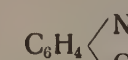


wurde nicht nach Bridge[1]), sondern auf folgende Weise dargestellt: Nitrosophenol wurde in Äther suspendiert, darauf ein geringer Überschuß von frischgefälltem, oberflächlich getrocknetem Silberoxyd und, nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers, die berechnete Menge Jodäthyl in kleinen Portionen hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch geriet dabei spontan ins Sieden.

Das Rohprodukt wurde dann nach der Vorschrift von Bridge[1]) gereinigt und vom Schmelzpunkt 30° erhalten.

Der Äther war nach einem Jahre noch so gut wie unverändert.

p-Nitrosophenetol



entsteht nach Rising[2]) durch Oxydation von Phenetolhydroxylamin mit Eisenchlorid in wässriger Lösung. Das dazu erforderliche Phenetolhydroxylamin erhielt Rising durch Reduktion von Nitrophenetol mit Zinkstaub bei 65°.

Bei dieser Temperatur konnte jedoch bei mehreren

[1]) Bridge; Ann. Chem. **277**, 85 (1893).

[2]) Rising; Berl. Ber. **37**, 43 (1904).

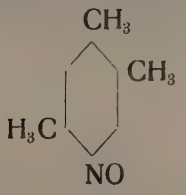
Versuchen, trotz genauer Einhaltung der von Rising vorgeschriebenen Reaktionsbedingungen, kein Phenetolhydroxylamin erhalten werden. Dies gelang erst, als die Reduktion etwas unterhalb 50° vorgenommen wurde.

Das aus dem Phenetolhydroxylamin durch Oxydation mit Eisenchlorid gewonnene Nitrosophenetol hatte nach dem Auswaschen mit Wasser gleich den richtigen Schmelzpunkt von 34° und wurde daher ohne weitere Reinigung zur optischen Untersuchung verwendet.

Über die Absorption des Nitrosophenetols ist dem im allgemeinen Teil Gesagten nichts hinzuzufügen.

D. Anhang.

Nitrosopseudocumol.



Das Nitrosopseudocumol ist dadurch interessant, daß man es in festem Zustand in zwei Modifikationen erhalten kann[1]), erstens in einer grünen, monomolekularen, und zweitens in einer weißen, wie Bamberger nach Analogie von anderen Nitrosokörpern annimmt, bimolekularen Form.

Nach Bamberger löst sich die grüne Form in Petroläther leicht mit dunkelgrüner Farbe, die weiße dagegen auch bei langem Schütteln schwer mit schwachgrüner Farbe. Beim Erwärmen im geschlossenen Präparategläschen mit wenig Petroläther geht sie mit tiefgrüner Farbe in Lösung und scheidet sich beim Erkalten wieder aus.

Nach dieser Beschreibung schien also die weiße, bi-

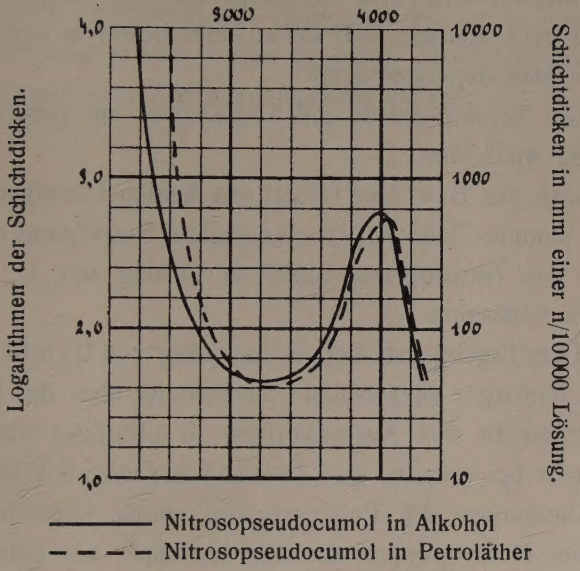
[1]) Bamberger; Berl. Ber. 43, 1842 (1910).

molekulare Form in kaltem Petroläther als solche in Lösung zu gehen und sich erst beim Erwärmen zu depolymerisieren.

Hierüber mußte sich durch die Absorptionsmethode Klarheit gewinnen lassen.

Das nach Bambergers Angaben[1]) durch Oxydation

Tafel X.



——— Nitrosopseudocumol in Alkohol
— — — — Nitrosopseudocumol in Petroläther

Nur im Ultraviolett photographiert.

von Pseudocumidin mit Caroscher Säure dargestellte Nitrosopseudocumol wurde in seiner weißen Modifikation zunächst kalt in Petroläther gelöst und die Lösung photographiert.

---

[1]) Bamberger; Berl. Ber. 43, 1842 (1910).

Darauf wurde eine abgewogene Menge Nitrosopseudocumol im Wägegläschen geschmolzen, wodurch die weiße Form in die grüne übergeht; die Schmelze wurde dann in Petroläther gelöst und die Lösung photographiert.

Die Absorptionskurven der beiden Lösungen erwiesen sich als vollkommen identisch, woraus hervorgeht, daß die bimolekulare Form überhaupt nicht als solche in Lösung geht, sondern sich schon beim Lösen in der Kälte momentan depolymerisiert.

Der Versuch wurde mit Äthylalkohol mit demselben Erfolg wiederholt.

Daß das Beersche Gesetz bei beiden Lösungen genau stimmte (Tafel X), ist eine weitere Bestätigung dafür, daß das Nitrosopseudocumol in Lösung nur in einer Form vorkommt.

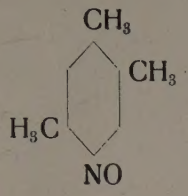
Dies Ergebnis stimmt mit dem einer von Bamberger und Rising[1]) angestellten Untersuchung über das Molekulargewicht von Nitrosokörpern in Lösungen überein, wonach bei einigen, dem Nitrosopseudocumol ähnlichen Verbindungen die Polymerisation durch Orthostellung zweier Methylgruppen zur Nitrosogruppe, wie beim Nitrosomesitylen und beim 2,6 Dimethylnitrosobenzol begünstigt wird.

Bei diesen Körpern wurden nämlich in Benzol 50 % bimolekulare Form gefunden, während sich die Nitrosokörper mit anderer Stellung der Methylgruppen fast durchweg als monomolekular erwiesen.

---

[1]) Bamberger und Rising; Berl. Ber. **34**, 3877 (1901).

Von diesem Gesichtspunkt aus war beim Nitroso-pseudocumol



also von vornherein zu erwarten, daß es in Lösung monomolekular sein würde, da es nur eine Methylgruppe in Orthostellung zur Nitrosogruppe enthält.

Vita.

Ich, Werner Brünig, evangelischer Konfession, geboren am 13. September 1887 als Sohn des Zuckerfabrikdirektors Heinrich Brünig in Gehrden bei Hannover, besuchte die Gymnasien zu Hildesheim und Gnesen, wo ich Ostern 1906 die Reifeprüfung bestand.

Von da an widmete ich mich dem Studium der Chemie auf den Universitäten Jena, Freiburg i. Br. und Leipzig.